

16.06.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 JUL 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月10日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第352095号

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

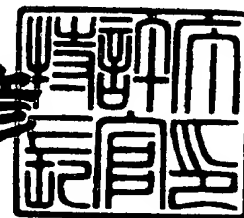
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3039126

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A506-530

【提出日】 平成11年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 高 橋 守

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 三 谷 誠

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 齊 藤 純 治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 松 川 直 人

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 藤 田 照 典

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第171099号

【出願日】 平成11年 6月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン系重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たし、

(ii) 190℃におけるメルトテンション [$MT(g)$] と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たし、

(iii) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 [$[\eta](dl/g)$] と、190℃、2.16kg 荷重下で測定したメルトフローレート ($MFR(g/10分)$) とが

$$MFR < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系重合体 (A)。

【請求項 2】

さらに、

(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量 (M_n) と、重量平均分子量 (M_w) と、Z 平均分子量 (M_z) とが、

$$M_z/M_w \geq 7 / \{1 - 5.5 / (M_w/M_n)\}$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w/M_n > 5.5$$

で示される関係を満たす請求項 1 に記載のエチレン系共重合体 (A)。

【請求項 3】

さらに、下記要件 (v) を満たす請求項 1 または 2 に記載のエチレン系重合体

;

(v) 数平均分子量と同じ分子量を有する 1 分子鎖当たりに換算した分子末端ビニル量が 0. 5 0 個以上である。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエチレン系重合体 (A) と、未変性の他の重合体 (B) とからなることを特徴とするエチレン系重合体組成物 (C-1)。

【請求項 5】

上記他の重合体 (B) が、請求項 1 ないし 3 に記載のエチレン系重合体 (A) 以外のエチレン系重合体 (B-1) である請求項 4 に記載のエチレン系重合体組成物 (C-1)。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエチレン系重合体 (A) からなることを特徴とする成形体。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載のエチレン系重合体組成物 (C-1) からなることを特徴とする成形体。

【請求項 8】

ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミネーション成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体のいずれかである請求項 6 または 7 に記載の成形体。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエチレン系重合体 (A) に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴とするグラフト変性エチレン系重合体 (A-1)。

【請求項 1 0】

請求項 9 に記載のグラフト変性エチレン系重合体 (A-1) と、未変性の他の重合体 (D) とからなることを特徴とするグラフト変性エチレン系重合体組成物 (C-2)。

【請求項 1 1】

上記他の重合体（D）がエチレン系重合体（D-1）である請求項 1 0 に記載のエチレン系重合体組成物（C-2）。

【請求項 1 2】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエチレン系重合体（A）と、グラフト変性エチレン系重合体（E）とからなることを特徴とするエチレン系重合体組成物（C-3）。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はエチレン系重合体およびその用途に関し、さらに詳しくは、成形性、機械的特性に優れたエチレン系重合体およびこのエチレン系重合体の用途に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】

エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体からなる成形体は、例えば化粧瓶、洗剤瓶などの小型容器、灯油缶、工業用薬品缶などの中型容器、自動車用燃料タンク、ドラム缶などの大型容器などの中空成形体、下水道用パイプ、上水道用パイプ、ガスパイプなどのパイプ成形体、スーパーマーケットのレジ袋等に用いられるインフレーションフィルムなどを含む各種用途に幅広く使用されている。そしてこのような各種成形体およびその素材となる重合体には、種々の特性が要求される。

【0 0 0 3】

例えば、中空成形体は、環状のダイスから筒状の溶融樹脂（パリソン）を押し出し、次にこのパリソンを金型で挟み、圧空を吹き込み賦形するブロー成形により製造される。一般に、大型容器をブロー成形する場合、パリソンが自重で垂れ下がる現象（ドローダウン）が発生したり、賦形時に偏肉が発生して成形体の形状が悪くなることがある。このドローダウンを小さくするためには、メルトテンション（溶融張力）が大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。また、成形体の偏肉を小さくするため、または成形体のピンチオフ形状をよくするために

は、スウェル比が大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。さらに、中空成形体の要求特性として衝撃強度等が挙げられ、また最近は、経済性向上のため剛性の向上も求められている。

【0004】

パイプ成形体は、パイプ疲労特性、機械強度などが要求される。パイプ疲労特性の試験としては、具体的には熱間内圧クリープ試験、ノッチ入り引張クリープ試験、ノッチ入り引張疲労試験などが行われ、これらのいずれにおいても高い性能を持つことが望ましい。また最近は、パイプの薄肉化などの経済性向上のため剛性の向上が求められつつあり、消費電力減少のため成形性も求められている。

【0005】

インフレーションフィルムは、偏肉が少ないこと、機械的強度に優れることなどが要求される。偏肉を発生させないためには、成形時に押し出された管状物の溶融体（バブル）の安定性を向上させることが必要であり、このためにはメルトテンション（溶融張力）が大きいエチレン系重合体を選択する必要がある。

【0006】

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて成形性に優れ、かつ機械的特性に優れる成形体が得られるようなエチレン系重合体について研究したところ、重量平均分子量とスウェル比、メルトテンションとスウェル比、および極限粘度とメルトフローレートがそれぞれ特定の関係を満たすエチレン系重合体は、成形性に優れ、かつこのエチレン系重合体からなる成形体は、機械的特性に優れることを見出した。また、このようなエチレン系重合体を含む組成物も上記のような特性を有し、上記エチレン系重合体がグラフト変性されてなるグラフト変性エチレン系重合体、このグラフト変性エチレン系重合体を含む組成物も優れた特性を有することを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、成形性、機械的特性に優れたエチレン系重合体およびこのエチレン系重合体の用途を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係るエチレン系重合体（A）は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、

（i）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(Mw)$$

で示される関係を満たし、

（ii）190℃におけるメルトテンション〔MT（g）〕と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たし、

（iii）135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$MFR < 1 \text{ のとき } : [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

$$MFR \geq 1 \text{ のとき } : [\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

【0009】

このエチレン系重合体（A）は、上記要件（i）～（iii）に加えて、さらに、下記要件（iv）および／または（v）を満たすことが好ましい。

（iv）ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量（Mn）と、重量平均分子量（Mw）と、Z平均分子量（Mz）とが、

$$Mz/Mw \geq 7 / \{ 1 - 5.5 / (Mw/Mn) \}$$

で示される関係を満たし、かつ

$$Mw/Mn > 5.5$$

で示される関係を満たす。

【0010】

（v）数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖あたりに換算した分子末端ビ

ニル量が0.50個以上である。

本発明に係るエチレン系重合体組成物(C-1)は、上記エチレン系重合体(A)と、未変性の他の重合体(B)、例えば上記エチレン系重合体(A)以外のエチレン(共)重合体(B-1)とからなることを特徴としている。

【0011】

本発明に係る成形体は、上記エチレン系重合体(A)または上記エチレン系重合体組成物(C-1)からなることを特徴としている。このような成形体としては、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミネーション成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などがある。

【0012】

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体(A-1)は、上記エチレン系重合体(A)に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。

【0013】

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体組成物(C-2)は、上記グラフト変性エチレン系重合体(A-1)と、未変性の他の重合体(D)、例えばエチレン(共)重合体(D-1)とからなることを特徴としている。

【0014】

本発明に係るエチレン系重合体組成物(C-3)は、エチレン系重合体(A)と、グラフト変性エチレン(共)重合体(E)とからなることを特徴としている。

【0015】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るエチレン系重合体およびその用途について具体的に説明する。

【0016】

本発明に係るエチレン系重合体(A)は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。

ここで炭素原子数が3~20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテ

ン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数が3～20の環状オレフィンが挙げられる。

【0017】

エチレン系重合体（A）は、極限粘度 $[\eta]$ が通常1.0 dl/g以上、好ましくは2.0～40.0 dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めた M_w/M_n の値が通常5.5以上、好ましくは20.0～100.0の範囲にあることが望ましい。

【0018】

またエチレン系重合体（A）は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常50～100重量%、好ましくは55～100重量%、より好ましくは65～100重量%、最も好ましくは70～100重量%の割合で存在し、 α -オレフィンから導かれる繰返し単位は、0～5.0重量%、好ましくは0～4.5重量%、より好ましくは0～3.5重量%、特に好ましくは0～3.0重量%の割合で存在することが望ましい。

【0019】

このような本発明に係るエチレン系重合体（A）は、下記要件（i）、（ii）および（iii）を満たす。

（i）GPCで測定した重量平均分子量（ M_w ）と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比（SR）とが

$$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(M_w)$$

好ましくは

$$SR > 4.60 - 0.56 \times \log(M_w)$$

で示される関係を満たす。

【0020】

M_w とSRとが上記のような上記のような関係を満たす重合体は、例えば、ブ

ロー成形性やブロー成形体のウエルド強度に優れるなどの特徴を有する。

(ii) 190℃におけるメルトテンション〔MT (g)〕と、190℃で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$$\log (MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$$

好ましくは

$$\log (MT) > 13.3 - 7.15 \times SR$$

で示される関係を満たす。

【0021】

MTとSRとが上記のような関係を満たす重合体は、例えば、インフレーション成形時のバブル安定性に優れるなどの特徴を有する。

(iii) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度〔 $[\eta]$ (dl/g)〕と、190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

MFR<1のとき：

$$[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$$

好ましくは

$$[\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

MFR \geq 1のとき：

$$[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$$

好ましくは

$$[\eta] > 1.95 \times MFR^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

【0022】

〔 η 〕とMFRとが上記のような関係を満たす重合体は、例えば、成形体の機械的強度などに優れるなどの特徴を有する。

本発明に係るエチレン系重合体 (A) は、上記要件 (i)、(ii) および (iii) に加えて、さらに下記要件 (iv) ないし (vi) の少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

(iv) GPCで測定した数平均分子量 (M_n) と、重量平均分子量 (M_w) と、Z平均分子量 (M_z) とが、

$$M_z/M_w \geq 7 / \{ 1 - 5.5 / (M_w/M_n) \}$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w/M_n > 5.5$$

で示される関係を満たす。特に好ましくは下記要件 (iv') を満たす。

(iv') GPCで測定した数平均分子量 (M_n) と、重量平均分子量 (M_w) と、Z平均分子量 (M_z) とが、

$$M_z/M_w \geq 5 / \{ 0.7 - 6.45 / \{ (M_w/M_n) + 3 \} \}$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w/M_n > 6.3$$

で示される関係を満たす。

【0023】

数平均分子量 (M_n) と、重量平均分子量 (M_w) と、Z平均分子量 (M_z) とが上記のような関係を満たす重合体は、例えば、ブロー成形性やインフレーションフィルム成形性に優れるなどの特徴を有する。

【0024】

(v) 数平均分子量と同じ分子量を有する1分子鎖当たりに換算した分子末端ビニル量が0.50個以上、好ましくは0.60個以上である。

なお分子末端ビニル量は、通常1.0以下である。

【0025】

分子末端ビニル量が上記範囲にあると、エチレン系共重合体 (A) は、変性がし易く、他の樹脂との接着性に優れる。また分子末端ビニル量が上記範囲にあるエチレン系共重合体 (A) を含む組成物は、他の樹脂との接着性に優れる傾向がある。

【0026】

(vi) GPCで測定した数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Z平均分子量 (M_z) とが、

$$M_z/M_w \geq 4 / \{ 0.5 - 4.50 / \{ (M_w/M_n) - 0.2 \} \}$$

好ましくは

$$M_z / M_w \geq 4.2 / \{ 0.5 - 4.50 / \{ (M_w / M_n) - 0.2 \} \}$$

で示される関係を満たし、かつ

$$M_w / M_n > 9.2$$

好ましくは

$$M_w / M_n > 12.0$$

で示される関係を満たす。

【0027】

M_n、M_wおよびM_zが上記のような上記のような関係を満たす重合体は、例えば、ブロー成形性やインフレーションフィルム成形性に優れるなどの特徴を有する。

【0028】

本発明に係るエチレン共重合体（A）を用いて成形体を成形すると、繊維等が核となっているフィッシュアイを除くと、フィッシュアイの発生がほとんどない。例えば、キャピラリーレオメーターを用いて幅3.5cm、厚さ50μmのフィルムを成形し、このフィルムの幅3.0cm、長さ20cmの範囲を目視で観察したときに、フィッシュアイ（繊維等が核となっているフィッシュアイを除く）の数が20個以下であるか、好ましくはフィッシュアイが実質的に存在しない。

【0029】

本発明では、エチレン系重合体（A）の物性は以下のようにして測定される。

測定用試料の調整

パウダー状のエチレン系重合体（A）100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを0.05重量部、耐熱安定剤としての*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを0.1重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量部配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（バッチ式溶融混練装置）を用い、設定温度200℃で溶融混練後、取り出し20℃設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。

【0030】

メルトフローレート (MFR)

上記測定用試料を用い、ASTM D1238に従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。

【0031】

溶融張力 (MT)

溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、上記測定用試料を用い、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190℃、押し出し速度15mm/分、巻取り速度10～20m/分、ノズル径2.095mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行われる。

【0032】

スウェル比 (SR)

上記溶融張力測定条件と同一条件で溶融樹脂を押し出し、長さ約2cmのストランドを採取する。ストランドの下側（ノズルから遠い方）から約5mmの部分で切削し、直径を90°異なる2カ所で測定する。この直径の平均値（mm）をノズル径2.095mmで割った値をSRとする。

【0033】

極限粘度 ($[\eta]$)

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち、上記測定用試料約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 η_{sp} を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の η_{sp}/C の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、Z平均分子量 (Mz)、分子量分布 (Mw/Mn)、分子量分布 (Mz/Mw)

上記測定用試料を用い、Waters社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは東ソー社製TSK gel GMH6-HT+TSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイ

ズはいずれも、内径7.8mm、長さ60cmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（関東化学）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。分子量較正用の単分散PSは分子量500～ 2.06×10^7 の範囲の17試料を使用した。分子量較正曲線は標準PS分子量の対数値と保持時間の関係を3次の多項式で近似して作成した。PE換算の平均分子量及び分子量分布はPSとPEの粘度式を使って、PS種の分子量較正曲線をPE換算の分子量較正曲線に変換して求める。求めた M_n 、 M_w 、 M_z はPE換算である。

【0034】

分子末端ビニル量の測定

分子末端ビニル量の測定は、日本分光社製赤外分光光度計FT-IR 350型を用い、以下のようにして測定する。

【0035】

検量線の作成：

ビニル型二重結合を含まないポリエチレンとビニル型二重結合を含むポリオレフィンとの混合量比を変更し、ビニル型二重結合数 n （ n ：炭素原子数1,000個当たりの末端ビニル量）の異なる標準試料（赤外線吸収測定用フィルム）を複数作製し、これらの標準試料について赤外線吸収測定を行う。940～850 cm^{-1} 付近の極大点の共通接線を引き、これをベースラインとして末端ビニルのキイバンド（910 cm^{-1} ）における吸光度 D_s およびベースラインの値 D_0 を読み取る。また、各試料について厚さ L （cm）をマイクロメーターを用いて正確に読み取り、各試料についてキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度 D/L 〔 $D/L = (D_s - D_0) / L$ 〕を計算し、これとビニル型二重結合数 n との間の関係を図示することによって、炭素原子数1,000個当たりの末端ビニル量に関する検量線を得る。

【0036】

なお標準試料としての赤外線吸収測定用フィルムは、ビニル型二重結合を含ま

ないポリエチレンと、ビニル型二重結合を含むポリオレフィンとを混合し、極力低い温度でクロロホルムに溶解後、クロロホルムを蒸発させて混合試料とし、これを熱圧延することにより作製する。また、ビニル型二重結合を含まないポリエチレンとしては、例えば三井化学社製ポリエチレン 商品名HZ2200J を用い、ビニル型二重結合を含むポリオレフィンとしては、二重結合量が既知の1,2-ポリブタジエンを用いる。

【0037】

測定試料についても、熱圧延法により赤外線吸収測定用フィルムを作製し、上記と同様の方法でキイバンドの単位厚さ当たりの吸光度 D/L を求め、上記で得られた検量線を用いて炭素原子数1,000個当たりの末端ビニル量を算出する。

【0038】

次に測定試料の数平均分子量(M_n)を炭素個数に換算し、この炭素個数と炭素数1,000個当たりの末端ビニル量から分子量が M_n の1分子鎖当たりの末端ビニル量を求める。

【0039】

フィッシュアイ

東洋精機製作所製、毛細式流れ特性試験機を用い、樹脂温度190℃、50 mm/minの速度で樹脂を押し出す。ノズルの代わりに幅40 mm、スリット0.3 mmの小型Tダイをセットし、押し出された樹脂を速度1.95 mm/min、エアギャップ10 mmで引き取るにより、厚さ約50 μm、幅約3.5 cm、長さ約30 cmのフィルムを得る。得られたフィルムの幅3.0 cm、長さ20 cmの範囲を目視で観察しフィッシュアイの数を数える。また、繊維等が核となっているフィッシュアイは、光学顕微鏡を用い試料を15～150倍程度に拡大し目視で観察して、繊維形状をしているフィッシュアイ、および着色して明らかに異物が核となってフィッシュアイの数~~を~~数えて、この数は除く。

【0040】

組成

エチレン系重合体(A)の組成は、通常10 mm φの試料管中で約200 mg

の共重合体を 1 ml のヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMR スペクトルを、測定温度 120℃、測定周波数 25.05 MHz、スペクトル幅 1500 Hz、パルス繰返し時間 4.2 sec.、パルス幅 6 μ sec. の測定条件下で測定して決定される。

【0041】

上述したような本発明に係るエチレン系重合体 (A) は、例えば

(a) 下記一般式 (I) ないし (III) のいずれかで表される遷移金属化合物と

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなる触媒の存在下にエチレンを単独重合するか、またはエチレンと炭素原子数が 3~20 の α -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

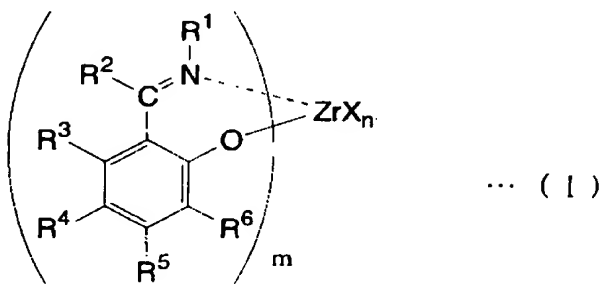
【0042】

まずこのようなオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

エチレン系重合体 (A) の製造に用いられる遷移金属化合物 (a) は、下記一般式 (I) ないし (III) のいずれかで表される。

【0043】

【化 1】



【0044】

(なお、N.....Zr は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。下記一般式 (II) および (III) におい

て同じ。)

mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。

【0045】

R^1 は芳香族炭化水素基を示し、具体的には、フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0046】

$R^2 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などの炭素原子数1～30の炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0047】

R^6 は炭素原子数1～4の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基

、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

また $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環または芳香環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0048】

m が2の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてよく、また、 m が2の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0049】

n は、Zr（ジルコニウム）の価数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

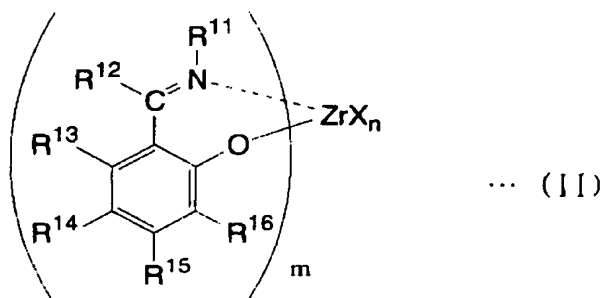
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基などを示す。なお、 n が2以上の場合には、X同士は互いに同一であっても異なってもよく、またX同士は互いに結合して環を形成してもよい。炭化水素基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0050】

このような一般式（I）で表される遷移金属化合物を用いると、通常上記要件（i）ないし（iii）、好ましくは上記要件（i）ないし（iii）、および上記要件（iv）ないし（vi）の少なくとも1つを満たすエチレン系重合体を得られる。次に、一般式（II）で表される遷移金属化合物（a）について説明する。

【0051】

【化2】



【 0 0 5 2 】

mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。

$R^{11} \sim R^{15}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、炭化水素基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

R^{14} は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどから選ばれる炭素原子数が1～8のアルキル基であること好ましく、特にメチル基が好ましい。

【 0 0 5 5 】

R^{16} は、炭素原子数5～30の炭化水素基を示し、具体的には、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチルなどの炭素原子数が5～30、好ましくは5～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が5～30、好ましくは5～20の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基など（クミル基など）が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

R^{16} としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が5～30の脂環骨格を有する炭化水素基が好ましく、5～20の脂環骨格を有する炭化水素基がより好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

【0057】

また $R^{11} \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環または芳香環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0058】

m が2の場合には、 $R^{11} \sim R^{16}$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、また、 m が2の場合には R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{13} 同士、 R^{14} 同士、 R^{15} 同士、 R^{16} 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0059】

n は、 Zr の価数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

X は、上記一般式 (I) 中の X と同義である。

【0060】

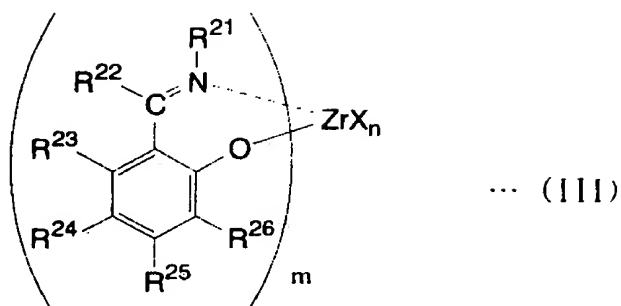
上記一般式 (II) で表される遷移金属化合物としては、 m が2であり、 R^{16} が炭素原子数5～30の脂環骨格を有する炭化水素基である化合物が好ましく、これらのなかでも R^{14} がメチル基であり、 R^{16} がアダマンチル基である化合物が特に好ましい。

【0061】

このような一般式 (II) で表される遷移金属化合物を用いると、通常上記要件 (i) ないし (iii)、好ましくは上記要件 (i) ないし (iii)、および上記要件 (iv) ないし (vi) の少なくとも1つを満たすエチレン系重合体を得られる。次に、一般式 (III) で表される遷移金属化合物 (a) について説明する。

【0062】

【化 3】



【0 0 6 3】

mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。

R²¹は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基を示し、フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20の芳香族炭化水素基であることが望ましい。

【0 0 6 4】

R²¹が有してもよい置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基が挙げられる。

【0 0 6 5】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記R²～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられる。上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、ハロゲンで置換された炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0 0 6 6】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換されている炭化水素基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0067】

炭化水素基としては、これらのうち、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基に炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0068】

酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基の例としてはアルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、エステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。

【0069】

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0070】

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

【0071】

アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられる。

【0072】

アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0073】

酸素含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記酸素含有基が置換した基が挙げられ、窒素含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記窒素含有基が置換した基が挙げられ、ハロゲン含有基を有する炭化水素基としては、上記炭化水素基に上記ハロゲン化炭化水素基が置換した基が挙げられる。

【0074】

$R^{22} \sim R^{25}$ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基を示す。

【0075】

ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基としては、 R^{21} が有してもよい置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0076】

なお上記一般式(III)で表される遷移金属化合物において、 R^{21} の有する置換基および $R^{22} \sim R^{25}$ で示される基のうちの一つ以上がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン含有基、酸素含有基を有する炭化水素基、窒素含有基を有する炭化水素基またはハロゲン含有基を有する炭化水素基である。

【0077】

R^{21} の有する置換基および $R^{22} \sim R^{25}$ のうちの一つ以上は、アリーロキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基またはニトロ基から選ばれる置換基であるか、これらの置換基を含有する炭化水素基であることが好ましい。

【0078】

また R^{21} の有する置換基および $R^{22} \sim R^{25}$ のうちの一つがアルコキシ基であり、残りのうち一つ以上がアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基およびこれらの置換基を有する炭化水素基から選ばれる置換基であることも好ましい。

【0079】

特に好ましくは R^{21} の有する置換基および $R^{22} \sim R^{25}$ のうちの一つ以上がアリーロキシ基、アミノ基から選ばれる置換基である。

R^{26} は炭化水素基である。 R^{26} として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3～30、好ましくは 3～20 の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基または炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0080】

$R^{21} \sim R^{26}$ は、互いに同一でも異なってもよく、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などのヘテロ原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0081】

m が 2 の場合には、 $R^{21} \sim R^{26}$ で示される基のうち 2 個の基が連結されていてもよく、また、 m が 2 の場合には R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{23} 同士、 R^{24} 同士、 R^{25} 同士、 R^{26} 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0082】

n は、 Zr の価数を満たす数であり、具体的には 2～4 の整数であり、好まし

くは 2 である。

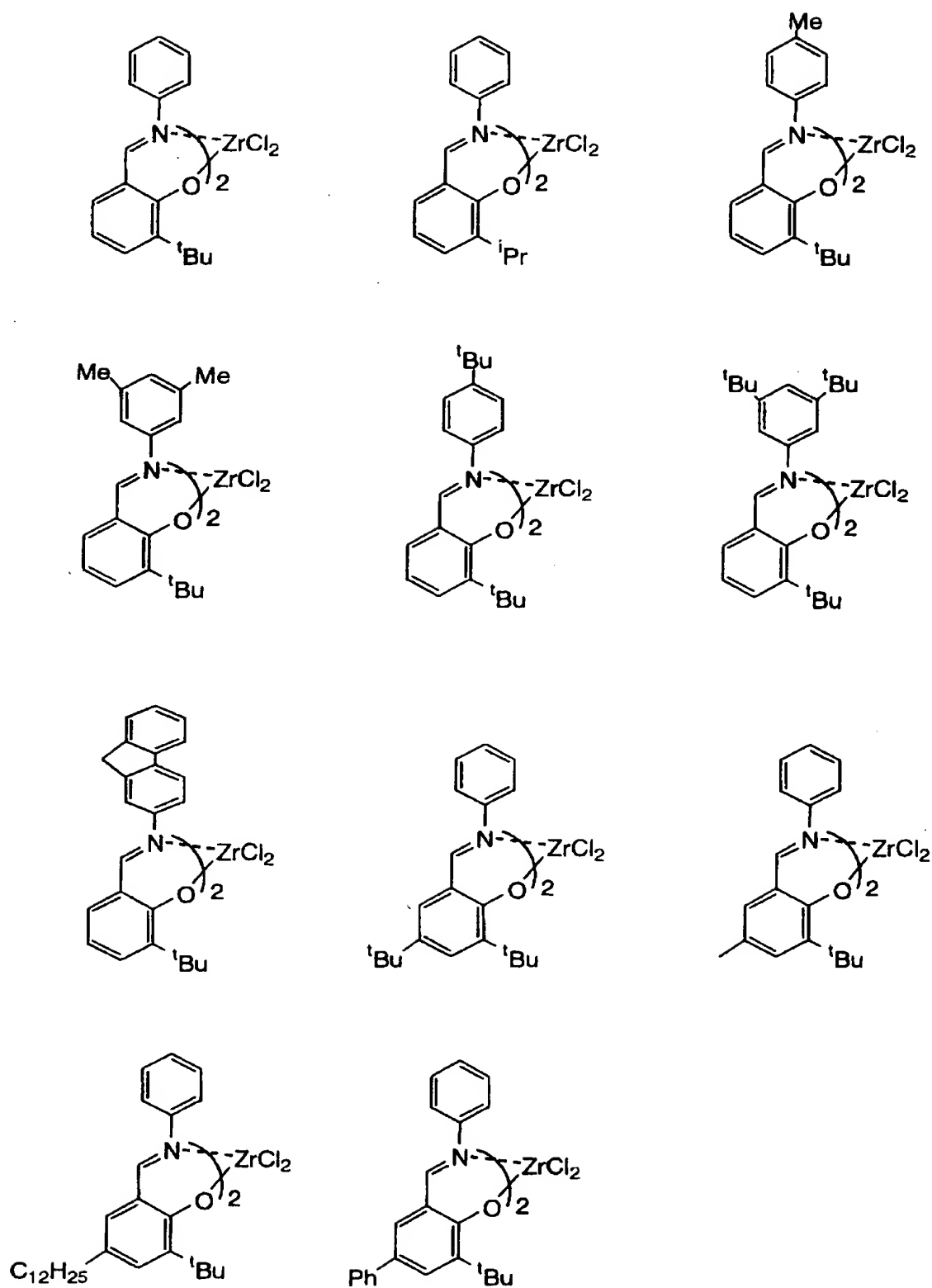
X は、上記一般式 (I) 中の X と同義である。

【 0 0 8 3 】

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物を用いると、通常上記要件 (i) ないし (iv)、好ましくは上記要件 (i) ないし (iv)、および上記要件 (v) ないし (vi) の少なくとも 1 つを満たすエチレン系重合体を得られる。
以下に、上記一般式 (I) ないし (III) のいずれかで表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

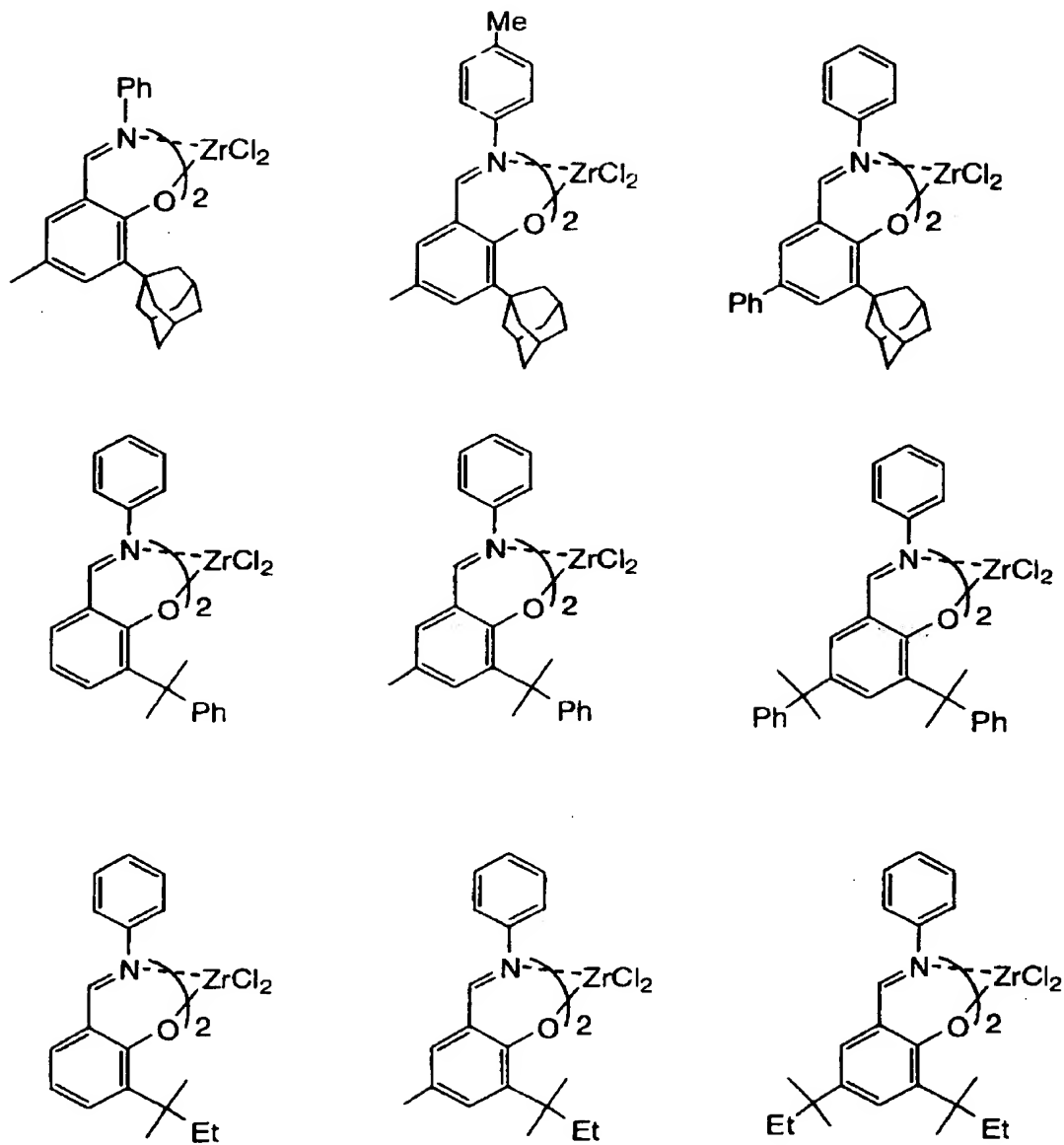
【 0 0 8 4 】

【化 4】



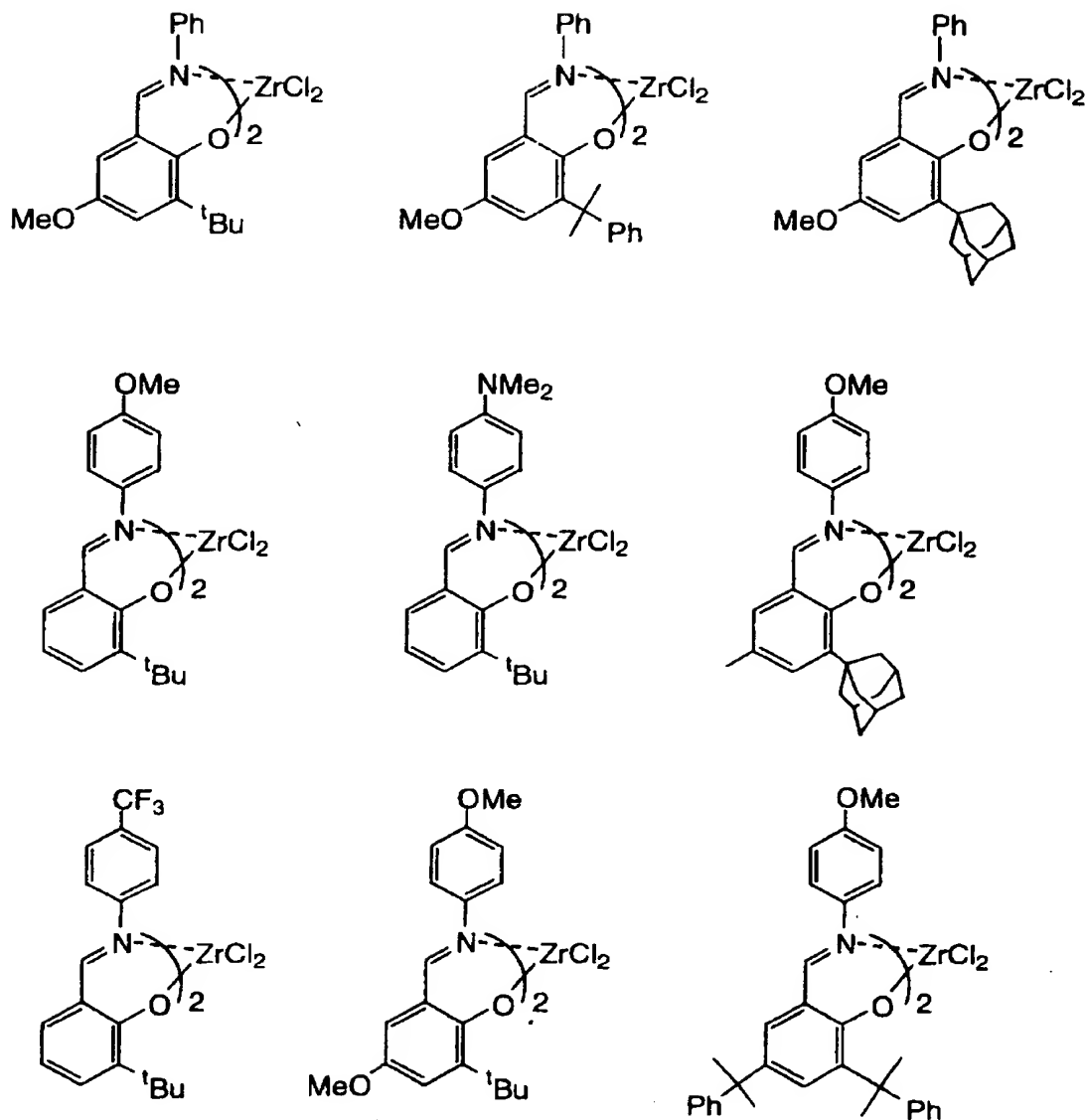
【0085】

【化 5】



【0 0 8 6】

【化 6】



【0087】

なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、^tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。

このような遷移金属化合物（a）の製造方法は、特に限定されることなく、例えば以下のようにして製造することができる。

【0088】

例えば、遷移金属化合物（a）を合成したときに配位子となる化合物（配位子

前駆体) と、例えば $Z_r X_k$ (X は上記と同義であり、 k は Z_r の原子価を満たす数である。) で表される化合物などのジルコニウム化合物と反応させる。

【0089】

まず、配位子前駆体は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 R^1-NH_2 の第 1 級アミン類化合物 (R^1 は前記と同義である。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約 1 ~ 48 時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が良好な収率で得られる。

【0090】

次に、こうして得られた配位子前駆体をジルコニウム化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物 (a) を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 $-78^{\circ}C$ から室温、もしくは還流条件下で、約 1 ~ 48 時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、 n -ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

【0091】

有機アルミニウムオキシ化合物 (b)

エチレン系重合体 (A) の製造に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0092】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むしてもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0093】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；

トリエイソプロピルアルミニウム、トリエイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エ

チルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハ

ロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【 0 0 9 5 】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【 0 0 9 6 】

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

本発明に係るエチレン系重合体（A）は、上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、特定の条件下、エチレンを単独重合するか、またはエチレンと炭素原

子数が 3～20 の α -オレフィンとを共重合することにより得られる。

【0097】

以下その重合法について説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0098】

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0099】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンの重合を行うに際して、遷移金属化合物 (a) は、反応容積 1 リットル当り、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、該 (b) 中のアルミニウム原子 (Al) と、遷移金属化合物 (a) 中のジルコニウム原子 (Zr) とのモル比 (Al/Zr) が、通常 10～500000、好ましくは 20～100000 となるような量で用いられる。

【0100】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたエチレンの重合温度は、遷移金属化合物として上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物を使用する場合は、60℃以上、好ましくは 75℃以上であり、重合圧力は、3～100 kg/cm²、好ましくは 5～50 kg/cm² の条件下で行う。遷移金属化合物として

上記一般式 (II) または (III) で表される遷移金属化合物を使用する場合は、重合温度は、40℃以上、好ましくは50℃以上であり、重合圧力は、3～100 kg/cm²、好ましくは5～50 kg/cm² の条件下で行う。

【0101】

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0102】

エチレン系重合体 (A) の用途

次に、本発明に係るエチレン系重合体 (A) の用途について説明する。

本発明に係るエチレン系重合体 (A) は、未変性の他の重合体 (B) とブレンドして組成物 (C-1) とすることができ、このエチレン系重合体 (A) およびエチレン系重合体を含む組成物 (C-1) は、各種成形体の素材として使用することができる。またエチレン系重合体 (A) は、グラフト変性してグラフト変性エチレン系重合体 (A-1) として各種用途に使用することができる。さらにグラフト変性エチレン系重合体 (A-1) は、他の重合体 (D) とブレンドして組成物 (C-2) とすることができ、エチレン系重合体 (A) は、グラフト変性された重合体 (E) とブレンドして組成物 (C-3) とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

【0103】

エチレン系重合体組成物 (C-1)

本発明に係るエチレン系重合体組成物 (C-1) は、上記エチレン系重合体 (A) と、該 (A) 以外の未変性の他の重合体 (B) とからなる。他の重合体 (B) としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン系重合体 (A) 以外のポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなど

の熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、上記エチレン系重合体（A）以外のエチレン系重合体（B-1）が好ましい。

【0104】

エチレン系重合体（B-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が3～20の α -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

【0105】

上記エチレン系重合体（B-1）がエチレンと α -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと α -オレフィンとのモル比（エチレン/ α -オレフィン）は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99～99/1、好ましくは50/50～95/5である。上記モル比は、 α -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50～90/10であることが好ましく、 α -オレフィンが炭素原子数4以上の α -オレフィンである場合には80/20～95/5であることが好ましい。

【0106】

エチレン系重合体（B-1）の135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は特に制限はないが、0.4～7dl/g、好ましくは0.5～5dl/gの範囲であることが望ましい。

【0107】

なお、エチレン系重合体（B-1）は、エチレンおよび炭素原子数3～20の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは α -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

【0108】

このような他の化合物としては、例えば鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。ポリエン化合物は、共役または非共役のオレフィン性二重結合を2個以上有するポリエンであり、鎖状ポリエン化合物の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、2,4,6-オクタトリエン、1,3,7-オクタトリエン、1,5,9-デカトリエンおよびジビニルベンゼンが挙げられる。

【0109】

また、環状ポリエン化合物の例としては、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、5-エチル-1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、ジシクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、メチルヒドロインデン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。

【0110】

さらに環状モノエンの例としては、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセンおよびシクロエイコセンなどのモノシクロアルケン；ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネンおよび2-ボルネンなどのビスシクロアルケン；2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのトリシクロアルケン；1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、ならびに、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなど

のテトラシクロアルケン；ヘキサシクロ $[6,6,1,1^{3.6},1^{10.13},0^{2.7},0^{9.14}]$ ヘプタデセン-4、ペンタシクロ $[8,8,1^{2.9},1^{4.7},1^{11.18},0,0^{3.8},0^{12.17}]$ ヘンエイコセン-5、オクタシクロ $[8,8,0,1^{2.9},1^{4.7},1^{11.18},0^{3.8},0^{12.17}]$ ドコセン-5などのポリシクロアルケンなどの環状モノエン化合物を挙げることができる。

【0111】

さらにエチレン系重合体（B-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1～20モル%、好ましくは2～15モル%である。

【0112】

エチレン系重合体（B-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が3～8の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。

なお、このエチレン系重合体（B-1）には、上記エチレン系重合体（A）は含まれない。すなわち、エチレン系重合体（B-1）は、エチレン系重合体（A）が満たす上記（i）ないし（iii）の要件のうち、少なくとも1つを満たさない。

【0113】

エチレン系重合体（B-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと α -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

【0114】

エチレン系重合体組成物（C-1）において、エチレン系重合体（A）と他の重合体（B）との重量比（A：B）は、1：99～99：1、好ましくは10：90～90：10の範囲であることが望ましい。

【0115】

エチレン系重合体組成物（C-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0 1 1 6】

エチレン系重合体組成物（C-1）は、公知の方法を利用して製造することができる。例えば、下記のような方法で製造することができる。

（１）エチレン系重合体（A）と他の重合体（B）、および所望により添加される他成分とを、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法。

（２）エチレン系重合体（A）と他の重合体（B）、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒（例えば；ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの炭化水素溶媒）に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

（３）エチレン系重合体（A）と他の重合体（B）、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

（４）上記（１）～（３）の方法を組み合わせて行う方法。

【0 1 1 7】

上記のようなエチレン系重合体組成物（C-1）は、成形性、機械的特性に優れている。

成形体

本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる成形体として具体的には、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミ成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などが挙げられる。これらの成形体には、エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）のみからなる成形体、エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体（積層体等）が含まれる。

【0 1 1 8】

以下、本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる成形体についてより詳細に説明する。

ブロー成形体

ブロー成形体としては、押出ブロー成形体、射出ブロー成形体などが挙げられ

る。

【0119】

本発明に係るエチレン系重合体(A)は、スウェル比が大きい等ために成形性に優れ、また $[\eta]$ が大きい等のために機械強度に優れる。この点で特にこのブロー成形体の成形に好適である。

【0120】

押出ブロー成形体は、エチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)を樹脂温度100~300℃の溶融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度130℃~300℃で金型に装着することにより得ることができる。延伸(ブロー)倍率は、横方向に1.5~5倍程度であることが望ましい。

【0121】

また、射出ブロー成形体は、上記エチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)を樹脂温度100~300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120~300℃で金型に装着することにより得ることができる。延伸(ブロー)倍率は、縦方向に1.1~1.8倍、横方向に1.3~2.5倍であることが望ましい。

【0122】

ブロー成形体としては、ガソリントank、工業用薬品缶等の大型・中型ブロー品、各種ボトル、チューブなどが挙げられる。

なお、ブロー成形体は、上記エチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるブロー成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせるにより成形してもよい。

【0123】

インフレーション成形体

本発明に係るエチレン系重合体（A）は、流動性に優れ、メルトテンションが大きいことから容易に押出すことが可能で、バブル安定性も良いことから、インフレーション成形性に優れ、 $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れる点でインフレーション成形体の成形に好適である。

【0124】

インフレーション成形体は、例えば、通常の空冷インフレーション成形、空冷2段階冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、水冷インフレーション成形などの成形法により得られる。

【0125】

本発明のエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）をインフレーション成形することにより得られるフィルム（インフレーション成形体）は、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用などの各種包装用フィルム；輸液バック、農業用資材などに好適である。

【0126】

なお、インフレーション成形体は、上記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるインフレーション成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせることで成形してもよい。

【0127】

キャスト成形体

本発明のエチレン系重合体（A）は、流動性に優れ、メルトテンションが大きいことから容易に押し出すことが可能で、ネックインが小さいことから、キャスト成形性に優れ、 $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れる点でキャスト成形体の成形に好適である。

【0128】

エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からキャスト

成形体を製造する際には、従来公知のキャストフィルム押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したエチレン系重合体をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

【0 1 2 9】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

【0 1 3 0】

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 μ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0 1 3 1】

また、多層フィルムを製造することもできる。例えば、本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）を用いて、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれたフィルム状物との多層フィルムを製造することができる。この際、前記フィルム状物上に本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなるフィルム状物を押し出し、接合し、同様の条件で冷却引取ることで多層フィルムを製造することができる。

【0 1 3 2】

また、次の方法で多層フィルムを製造することもできる。まず、上述した方法で、本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からフィルムを製造する。次いで、このフィルムを、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれた一種のフィルム状物と接着剤を介して接合し、多層フィルムを製造する。

【0 1 3 3】

上記ポリアミドフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-11、ナイロン-66、ナイロン-610などのフィルムが挙げられる。上

記ポリエステルフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、テレフタル酸とエチレングリコールとの縮合ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸-イソフタル酸-エチレングリコールの共重合ポリエステル、テレフタル酸とシクロヘキサン-1,4-ジメタノールとからなるポリエステルなどのフィルムが挙げられる。上記のポリアミドフィルムおよびポリエステルフィルムは、2軸延伸されたフィルムであることが好ましい。上記接着剤は、ウレタン系等の接着剤が好ましい。

【0134】

多層フィルムは、エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなるフィルムとポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムまたは金属箔とからなる2層構造の多層フィルムであり、さらには、この2層構造を含む3層以上の層構造を有する多層フィルムであってもよい。

【0135】

上記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなるフィルムは、それ単独で使用する事ができるし、また、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムあるいはアルミニウム箔等の金属箔と接合して多層フィルムとして使用することができる。

【0136】

エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる単層のフィルムは、それ自身各種の包装フィルムとして利用される。特に水産物、農産物等の重量のある水物包装に適する。また、多層フィルムは、ガスバリアー性を要求される肉類、菓子類等の食品包装に利用することができ、また、ハム、ソーセージ等の肉類やスープ、マヨネーズ等の液体包装にも利用することができる。

【0137】

押出ラミ成形体

本発明のエチレン系重合体（A）は、流動性に優れ、メルトテンションが大きいことから容易に押し出すことが可能で、ネックインが小さいことから、押出ラミ成形性に優れる押出ラミ成形体の成形に好適である。

【0138】

押出ラミ成形体は、基材と、上記のようなエチレン系重合体（A）層またはエチレン系重合体組成物（C-1）層とからなり、基材上にエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）を押出コーティングすることにより得られる。

【0139】

基材としては、フィルム形成能を有するものであれば特に限定されず、任意の重合体あるいは紙、アルミニウム箔、セロハンなどを使用することができる。このような重合体としては、例えば、高密度ポリエチレン、中、低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-610、ポリメタキシリレンアジパミドなどのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネートなどを挙げることができる。

【0140】

また基材が重合体フィルム（シート）であるときには、この重合体フィルムは、無配向であってもよく一軸または二軸に延伸されていてもよい。これらの基材は用途、被包装物により適宜選択することができる。たとえば被包装物が腐食しやすい食品である場合には、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエステルなどの、透明性、剛性、ガス透過抵抗性の優れた樹脂を用いることができる。被包装物が菓子あるいは繊維包装などである場合には、透明性、剛性、水透過抵抗性の良好なポリプロピレンなどを用いることが好ましい。

【0141】

押出ラミ成形体は、例えばエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組

成物 (C-1) を、基材上に T-ダイで押出コーティングする方法により製造することができる。

【0142】

また上記のように基材上にエチレン系重合体 (A) またはエチレン系重合体組成物 (C-1) を押出コーティングする際には、基材に直接エチレン系重合体 (A) またはエチレン系重合体組成物 (C-1) を押出コーティングしてもよく、また基材と該エチレン系重合体 (A) またはエチレン系重合体組成物 (C-1) との接着力を高めるために、基材に予め公知の方法、例えば有機チタン系、ポリエチレンイミン系、イソシアネート系などのアンカーコート剤を塗布したり、あるいは接着性ポリオレフィン、高圧法ポリエチレンなどの下貼樹脂層を設けた後にエチレン系重合体 (A) またはエチレン系重合体組成物 (C-1) を押出コーティングしてもよい。

【0143】

基材上にエチレン系重合体 (A) もしくはエチレン系重合体組成物 (C-1)、または下貼樹脂を押出コーティングする際の加工温度 (T-ダイ下の樹脂温度) は、基材とエチレン系重合体 (A) もしくはエチレン系重合体組成物 (C-1) 間、または基材と下貼樹脂 (接着性ポリオレフィン、高圧法ポリエチレンなど) 間、下貼樹脂とエチレン系重合体 (A) もしくはエチレン系重合体組成物 (C-1) 間の接着性およびラミネート製品のヒートシール性、生産性を考慮して決められるが、好ましくは 230~330℃であり、より好ましくは 280~320℃さらに好ましくは 285~305℃である。

【0144】

また基材と基材に接する樹脂 (下貼樹脂またはエチレン系重合体 (A) もしくはエチレン系重合体組成物 (C-1)) 間の接着性を確保するために、T-ダイから押出した樹脂の溶融膜にオゾンを吹きかけて膜の表面を強制酸化することもある。

【0145】

押出コーティングは、好ましくは 20~300 m/分、より好ましくは 40~200 m/分の加工速度で行われる。

このような押出ラミ成形体は、各種包装袋、例えば液体スープ、漬物、糸こんにゃくなどの水物包装袋；みそ、ジャムなどのペースト状物包装袋；砂糖、小麦粉、ふりかけなどの粉末物包装袋；医薬錠剤、顆粒包装袋用途に好適である。

【0146】

押出成形体

押出成形体としては、パイプ成形体、異形押出成形体、電線被覆成形体などが挙げられる。

【0147】

本発明のエチレン系重合体は、流動性に優れ、メルトテンション、スウェル比が大きいことから容易に押し出すことが可能で、熔融時の形状保持性が高いことから、押出成形性に優れる点で押出成形体の成形に好適である。

【0148】

エチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)から押出成形体を製造する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したエチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)をダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム(未延伸)などに成形することができる。

【0149】

押出成形体としては、ガス、上下水道、給湯管等の各種パイプ、電線等の各種被覆、光ファイバーケーブル用スペーサーなどが挙げられる。

発泡成形体

本発明のエチレン系重合体(A)は、メルトテンションが大きいことから発泡性に優れ、均一でかつ高い発泡倍率の発泡体を得ることができる点で発泡成形体の成形に好適である。

【0150】

発泡成形体は、上記エチレン系重合体(A)またはエチレン系重合体組成物(C-1)と、発泡剤とを混合し、加熱または減圧して、発泡剤のガス化または分解ガスの発生などにより、樹脂成形体中に気泡を生じさせることにより製造される

【0 1 5 1】

本発明に係るエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）からなる発泡体の製造方法としては、例えば下記の製造方法が挙げられる。

①押出發泡法

押出機のホッパーにエチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）を入れ、樹脂の融点付近の温度で押出する際に、押出機の途中に設けられた圧入孔から物理型発泡剤を圧入して、所望の形状の口金から押し出すことにより発泡体を連続的に得ることができる。

【0 1 5 2】

物理型発泡剤としては、例えばフロン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの揮発性発泡剤；窒素、空気、水、炭酸ガスなどの無機ガス系発泡剤が挙げられる。また、押出發泡に際し、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化マグネシウムなどの気泡核形成剤を添加してもよい。

【0 1 5 3】

物理型発泡剤の配合割合は、エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）100重量部に対し、通常、5～60重量部、好ましくは10～50重量部である。物理型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

【0 1 5 4】

②熱分解型発泡剤を用いた發泡法

前記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）、アゾジカルボンアミドなどの有機系熱分解型発泡剤、および所望によりその他の添加剤や熱可塑性樹脂を単軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、ロール等の混練装置を用いて、熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で熔融混練して、発泡性樹脂組成物を作成し、これを一般にシート状に成形する。次いで、該シートを発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させると発泡体を得ることができる。

【0 1 5 5】

有機系熱分解型発泡剤の配合割合は、前記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）100重量部に対し、通常、1～50重量部、好ましくは4～25重量部である。有機系熱分解型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

【0156】

③圧力容器中での発泡法

前記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）をプレス機や押出機によりシート状、ブロック状などの形状に成形する。次いで、該成形体を圧力容器内に投入し、物理型発泡剤を十分に樹脂中に溶解させたのち、減圧することにより発泡体を製造することができる。また、該成形体を投入した圧力容器内に、常温で物理型発泡剤を充満させてから加圧し、減圧後、取り出して、オイルバス、オーブン等で加熱して発泡させることも可能である。

【0157】

本発明では、前記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）を予め架橋しておけば、架橋発泡体を得ることもできる。一般的に架橋方法としては樹脂中に混合した過酸化物ラジカル発生剤を加熱分解させて架橋させる方法、電離性放射線の照射による架橋、多官能モノマー存在下での電離性放射線照射による架橋、およびシラン架橋などが例示できる。

【0158】

このような方法により架橋発泡体を得るには、エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）、有機系熱分解型発泡剤、架橋助剤として多官能モノマーおよび他の配合剤を熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で熔融混練して、シート状に成形する。得られた発泡性樹脂組成物シートに電離性放射線を所定量照射して架橋させた後、架橋シートを発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる。電離性放射性としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等を挙げることができる。また、電離性放射線による照射架橋にかえて、過酸化物架橋やシラン架橋を行うことができる。

【0159】

発泡成形体は、ロッド状、チューブ状、テープ状、シート状などを含む種々の

形状とすることができ、緩衝剤、断熱材、湿布剤の基材、靴底、スポンジ等として用いられる。

【0 1 6 0】

射出成形体

本発明のエチレン系重合体（A）は、流動性に優れることから高速で射出成形することが可能で、 $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れる点で射出成形体の成形に好適である。

【0 1 6 1】

射出成形体は、上記エチレン系重合体（A）またはエチレン系重合体組成物（C-1）を射出成形して得られる。射出成形法としては、通常行われている射出成形法であれば特に制限なく用いることができる。

【0 1 6 2】

射出成形体としては、日用雑貨品、自動車部品等が挙げられる。

グラフト変性エチレン系重合体（A-1）

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体（A-1）は、エチレン系重合体（A）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

【0 1 6 3】

このようなグラフト変性エチレン系重合体（A-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン系重合体（A）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

【0 1 6 4】

極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸またはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

【0 1 6 5】

具体的には、水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（

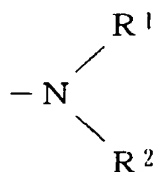
メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、テトラメチロールエタンモノ (メタ) アクリレート、ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチルアクリレートなどの (メタ) アクリル酸エステル; 10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ) アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

【0166】

アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、次式で表わされるアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げる事ができる。

【0167】

【化7】



【0168】

式中、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R^2 は、水素原子、炭素原子数1~12、好ましくは炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数6~12、好ましくは6~8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。

【0169】

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、およびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

【0170】

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーであり、このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1～12）、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペン

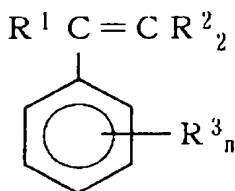
テン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを例示することができる。

【0 1 7 1】

芳香族ビニル化合物としては、例えば下記式で表される化合物が挙げられる。

【0 1 7 2】

【化 8】



【0 1 7 3】

上記式において、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基が挙げられる。また、 R^3 は炭素原子数 1～3 の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基ならびに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられる。また、 n は通常は 0～5、好ましくは 1～5 の整数を示す。

【0 1 7 4】

芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロメチルスチレンなどの上記式で表される化合物、および 4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキソリン、3-ビニルイソキソリン、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0 1 7 5】

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル

酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物またはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。これらの中では、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

【0176】

ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

【0177】

上記極性モノマーは、エチレン系重合体（A）100重量部に対して、通常は、1～100重量部、好ましくは5～80重量部の量で使用される。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。有機過酸化物の具体的な例としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バラレート

、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルイルパーオキサイドなどを挙げることができる。また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどを挙げることができる。

【0178】

このようなラジカル開始剤は、上記エチレン系重合体（A）100重量部に対して、一般には、0.001～10重量部の量で使用されることが望ましい。

ラジカル開始剤は、そのままエチレン系重合体（A）および極性モノマーと混合して使用することもできるが、このラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる。ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒；クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を挙げることができる。

【0179】

また本発明において、エチレン系重合体（A）をグラフト変性するに際して、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られるグラフト変性エチレン系重合体におけるグラフト量を向上させる作用を有する。

【0180】

還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、 $-SH$ 、 SO_3H 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む化合物が挙げられる。

【0181】

このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0182】

上記の還元性物質は、上記のエチレン系重合体(A) 100重量部に対して、通常は、0.001~5重量部、好ましくは0.1~3重量部の量で使用される。

エチレン系重合体(A)のグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、例えばエチレン系重合体(A)を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、好ましくは80~190℃の温度で、0.5~15時間、好ましくは1~10時間反応させることにより行われる。

【0183】

エチレン系重合体(A)をグラフト変性する際に用いられる有機溶媒は、エチレン系重合体(A)を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

【0184】

このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

【0185】

また、押出機などを使用して、無溶媒で、エチレン系重合体(A)と極性モノマーとを反応させて、グラフト変性エチレン系重合体(A-1)を製造することが

できる。反応温度は、通常エチレン系重合体（A）の融点以上、具体的には 1 2 0 ~ 2 5 0 °C の範囲である。このような温度条件下における反応時間は、通常 0 . 5 ~ 1 0 分間である。

【0 1 8 6】

このようにして調製されたグラフト変性エチレン系重合体（A-1）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は 0 . 1 ~ 5 0 重量%、好ましくは 0 . 2 ~ 3 0 重量% の範囲内にある。

【0 1 8 7】

グラフト変性エチレン系重合体（A-1）は、極性の高い素材との接着に優れ、しかも $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

【0 1 8 8】

グラフト変性エチレン系重合体組成物（C-2）

本発明に係るグラフト変性エチレン系重合体組成物（C-2）は、上記グラフト変性エチレン系重合体（A-1）と、未変性の他の重合体（D）とからなる。他の重合体（D）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、エチレン系重合体（D-1）が好ましい。このエチレン系重合体（D-1）には、上記エチレン系重合体（A）が含まれる。

【0 1 8 9】

エチレン系重合体（D-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数 3 ~ 2 0 の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が 3 ~ 2 0 の α -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

【0 1 9 0】

上記エチレン系重合体（D-1）がエチレンと α -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと α -オレフィンとのモル比（エチレン / α -オレフィン）

は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に $1/99 \sim 99/1$ 、好ましくは $50/50 \sim 95/5$ である。上記モル比は、 α -オレフィンがプロピレンである場合には、 $50/50 \sim 90/10$ であることが好ましく、 α -オレフィンが炭素原子数 4 以上の α -オレフィンである場合には $80/20 \sim 95/5$ であることが好ましい。

【0191】

エチレン系重合体 (D-1) は、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.4 \sim 7 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ dl/g}$ の範囲であることが望ましい。

【0192】

なお、エチレン系重合体 (D-1) は、エチレンおよび炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンから誘導される繰返し単位の他に、エチレンまたは α -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰返し単位を有していてもよい。

【0193】

このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

【0194】

さらにエチレン系重合体 (D-1) は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は $1 \sim 20$ モル%、好ましくは $2 \sim 15$ モル%である。

【0195】

エチレン系重合体 (D-1) としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が $3 \sim 8$ の α -オレフィンとの共重合体が好ましい。

エチレン系重合体 (D-1) のうち、エチレン系重合体 (A) 以外の重合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと α -オレフィンを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

【0196】

エチレン系重合体組成物 (C-2) において、グラフト変性エチレン系重合体 (A-1) と他の重合体 (D) との重量比 (A-1 : D) は、1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲であることが望ましい。

【0197】

グラフト変性エチレン系重合体組成物 (C-2) には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0198】

グラフト変性エチレン系重合体組成物 (C-2) は、公知の方法を利用して製造することができ、グラフト変性エチレン系重合体 (A-1) と他の重合体、好ましくはエチレン系重合体 (D-1)、および所望により添加される他成分とを用い、例えば上記エチレン系重合体組成物 (C-1) と同様の方法で製造することができる。

【0199】

上記のようなグラフト変性エチレン系重合体組成物 (C-2) は、極性の高い素材との接着性に優れ、しかも $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

【0200】

上記のようなグラフト変性エチレン系重合体 (A-1) およびグラフト変性エチレン系重合体組成物 (C-2) は、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷 2 段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機械的強度に優れ、通常の LLDPE の特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

【0201】

本発明のグラフト変性エチレン系重合体 (A-1) およびグラフト変性エチレン

系重合体組成物 (C-2) を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

【0202】

エチレン系重合体組成物 (C-3)

本発明に係るエチレン系重合体組成物 (C-3) は、エチレン系重合体 (A) とグラフト変性エチレン系重合体 (E) とからなる。

【0203】

グラフト変性エチレン系重合体は、上記エチレン系重合体 (B-1) が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

グラフト変性エチレン系重合体 (E) は、エチレン系重合体 (B-1) を用いて上記グラフト変性エチレン系重合体 (A-1) と同様の方法で製造することができる。

【0204】

このようにして調製されたグラフト変性エチレン系重合体 (E) 中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.2 ~ 30 重量% の範囲内にある。

【0205】

エチレン系重合体組成物 (C-3) において、エチレン系重合体 (A) とグラフト変性エチレン系重合体 (E) との重量比 (A : E) は、1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲であることが望ましい。

【0206】

エチレン系重合体組成物 (C-3) は、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0207】

エチレン系重合体組成物 (C-3) は、公知の方法を利用して製造することがで

き、エチレン系重合体（A）とグラフト変性エチレン系重合体（E）、および所望により添加される他成分とを用い、例えば上記エチレン系重合体組成物（C-1）と同様の方法で製造することができる。

【0208】

上記のようなエチレン系重合体組成物（C-3）は、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機械的強度に優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

【0209】

エチレン系重合体組成物（C-3）を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

【0210】

エチレン系重合体組成物（C-3）は、極性の高い材料との接着性に優れており、しかも $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

【0211】

【発明の効果】

本発明に係るエチレン系重合体（A）は、成形性、機械特性に優れ、各種成形法による成形体に適用できる。

【0212】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0213】

なお、合成例で得られた化合物の構造は、270MHz ^1H -NMR（日本電子 GSH-270）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A）等を用いて決定した。

【0214】

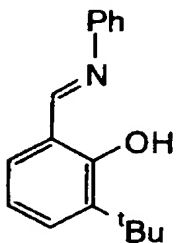
【合成例1】

配位子前駆体（L-1）の合成

十分に窒素置換した100mlの反応器にエタノール40ml、アニリン0.71g（7.62mmol）および3-*t*-ブチルサリチルアルデヒド1.35g（7.58mmol）を装入し、室温で24時間撹拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、再度エタノール40mlを加えて室温で12時間撹拌を続けた。この反応液を減圧濃縮してL-1で示される橙色オイルの化合物を1.83g（7.23mmol、収率95%）得た。

【0215】

【化9】



L-1

【0216】

^1H -NMR(CDCl_3): 1.47(s, 9H), 6.88(dd, 1H), 7.24-7.31(m, 4H), 7.38-7.46(m, 3H), 8.64(s, 1H), 13.95(s, 1H)

IR(neat): 1575, 1590, 1610 cm^{-1}

FD-質量分析: 253

化合物1の合成

十分に乾燥、アルゴン置換した200mlの反応器に化合物L-1; 1.53g（6.04mmol）とテトラヒドロフラン60mlを仕込み、 -78°C に冷却し撹拌した。これに*n*-ブチルリチウム4.1ml（1.55mmol/ml *n*-ヘキサン溶液、6.34mmol）を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室

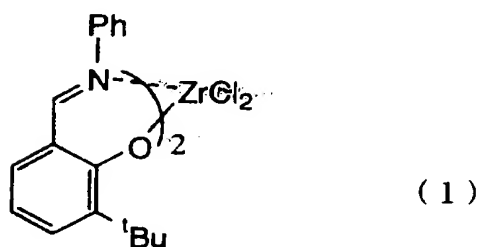
温まで昇温し、さらに室温で4時間攪拌した。これにテトラヒドロフラン10 mlを加えた混合溶液を、 -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム 0.70 g (純度99.9%品、 3.02 mmol)のテトラヒドロフラン30 ml溶液に徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。室温で2時間攪拌した後、還流下4時間攪拌を続けた。

【0217】

この反応液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレン50 mlで洗浄し、ガラスフィルターで不溶物を除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体をジエチルエーテル30 mlで溶解した後、窒素下、 -20°C で1日静置すると、黄色の結晶が析出した。固体をろ別し、ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式(1)で示される蛍黄色結晶の化合物を1.09 g (1.63 mmol 、収率54%)得た。

【0218】

【化10】



【0219】

【合成例2】

十分に乾燥、アルゴン置換した100 mlの反応器に、2-(1-アダマンチル)-4-メチルフェノール6.19 g (25.28 mmol)とテトラヒドロフラン22 mlを仕込み、 0°C にてエチルマグネシウムブロミド28 ml (エーテル溶液、0.99 N、 27.81 mmol)を15分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で1時間攪拌した。トルエン170 mlを加え、 100°C に加熱することで白濁スラリーとした。 50°C まで冷却後、パラホルムアルデヒド2.00 g (66.7 mmol)およびトリエチルアミン5.3 ml (3.79 mmol)を添加し、 82°C にて1時間攪拌した。室温まで放冷後、10%塩

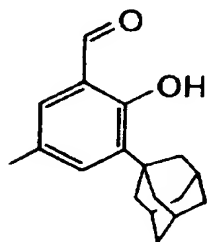
酸にてクエンチし、有機層を濃縮して析出する固体を減圧乾燥して、下記式 A で示される黄色固形物を 5.78 g (収率 85%) 得た。

【0 2 2 0】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 11.6(s, 1H, OH), 9.8(s, 1H, CHO), 7.5-7.0(m, 2H, aryl), 2.3(s, 3H, Me), 2.2-1.8(s, 16H, adamantyl).

【0 2 2 1】

【化 1 1】



A

【0 2 2 2】

十分に乾燥、アルゴン置換した 300 ml の反応器に、化合物 A 4.84 g (17.9 mmol)、エタノール 145 ml およびテトラヒドロフラン 20 ml を仕込み、アニリン 1.67 g (17.9 mmol) のエタノール溶液 (10 ml) を室温にて滴下した。65℃ に加熱し 7 時間攪拌した後、室温に戻した。さらにアセトンドライアイスにて冷却し、析出した固体をろ過にて分別した。この固体を冷メタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、下記式 L-2 で示されるオレンジ色粉末 4.00 g (収率 65%) を得た。

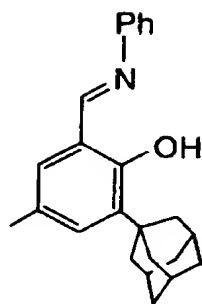
【0 2 2 3】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 13.7(s, 1H, OH), 8.6(s, 1H, N=CH), 7.5-7.0(m, 7H, aryl), 2.3(s, 3H, Me), 2.2, 2.1, 1.8(s, 16H, adamantyl).

FD-質量分析: 345

【0 2 2 4】

【化 12】



L-2

【0225】

十分に乾燥、アルゴン置換した100 mlの反応器に、化合物L-2 1.00 g (2.90 mmol) とジエチルエーテル20 mlを仕込み、 -78°C に冷却し攪拌した。これにn-ブチルリチウム1.89 ml (n-ヘキサン溶液、1.61 N、3.04 mmol) を10分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム0.33 g (1.42 mmol) のジエチルエーテル20 ml溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した後反応液を溶媒留去した。得られた固体をガラスフィルターで不溶物を分別した。ろ液をジクロロメタン40 mlで溶解し、溶解液中の不溶物を取り除いた後、溶解液を減圧濃縮する。得られた固体をジクロロメタン-ヘキサン混合溶液にて再溶解させ、析出してくる固体を減圧乾燥させることにより下記式(2)で示される黄緑色粉末の化合物2を0.13 g (収率11%) 得た。

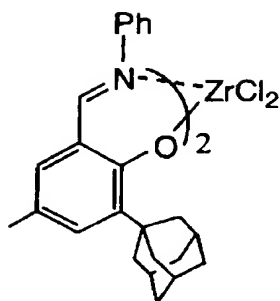
【0226】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.1(s, 2H, N=CH), 7.4-6.8(m, 14H, aryl), 2.4-1.6(m, 38H, Me and adamantyl).

FD-質量分析: 850

【0227】

【化 13】



(2)

【0228】

【合成例 3】

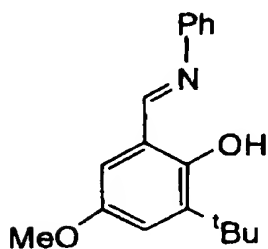
合成例 2 と同様の操作で、4-メトキシフェノールから下記式 L-3 で示される化合物を得た。

【0229】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.40(s, 9H), 3.70(s, 3H), 6.60-7.50(m, 7H), 8.5(s, 1H), 13.60(s, 1H)

【0230】

【化 14】



L-3

【0231】

十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、化合物 L-3 0.64 g (2.26 mmol) とジエチルエーテル 20 ml を仕込み、 -78°C に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 1.40 ml (n-ヘキサン溶液、1.61 M、2.26 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 4 時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を、 -78°C に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体 0.42 g (1.10 mmol) の THF 20 ml 溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら

撹拌を続けた。さらに室温で15時間撹拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体を塩化メチレン50mlで溶解し、不溶物をガラスフィルターで除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレンとヘキサンで再沈し、減圧乾燥させることにより下記式(3)で示される黄緑色粉末の化合物3を0.25g(0.34mmol収率31%)得た。

【0232】

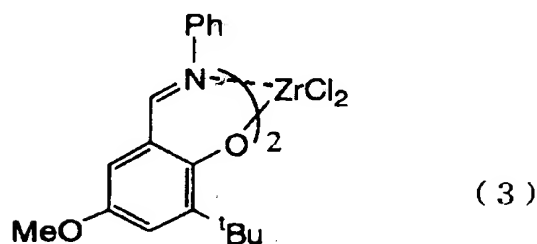
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.20-1.60(m, 18H), 3.66-3.86(m, 6H), 6.50-7.50(m, 14H), 8.05-8.20(m, 2H)

FD-質量分析: 726(M⁺)

元素分析: Zr; 12.4%(12.6)

【0233】

【化15】



【0234】

【実施例1】

十分に窒素置換したステンレス製1リットルオートクレーブに、ヘプタン500mlを装入し、75℃にして、エチレンで、液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、合成例1で合成した化合物1を0.0001mmolを加え、エチレン圧力8kg/cm²-Gにて15分間重合を行った。

【0235】

得られたポリマー懸濁液に少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノールを加えてポリマーを析出させ、ガラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥し、7.08gのエチレン系重合体を得られた。同一操作を7回行い、得られたエチレン系重合体を溶融混練して試

料とした。各7回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、溶融混練前にそれぞれの $[\eta]$ を測定することにより確認した。物性測定結果を表1に示す。

【0236】

【実施例2】

実施例1の重合において、化合物1に代えて合成例3で合成した化合物3を用い、重合温度を50℃に変更したこと以外は同様にして重合を行った結果、8.00gのエチレン系重合体が得られた。同一操作を6回行い、得られたエチレン系重合体を溶融混練して試料とした。各6回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、溶融混練前にそれぞれの $[\eta]$ を測定することにより確認した。物性測定結果を表1に示す。

【0237】

【実施例3】

実施例1の重合において、化合物1に代えて合成例2で合成した化合物2を用い、化合物2の添加量を0.00005mmolとし、重合温度を50℃に変更したこと以外は同様にして重合を行った結果、12.25gのエチレン系重合体が得られた。同一操作を4回行い、得られたエチレン系重合体を溶融混練して試料とした。各4回の操作で得られた重合体がほぼ同一であることは、溶融混練前にそれぞれの $[\eta]$ を測定することにより確認した。物性測定結果を表1に示す。

【0238】

【実施例4】

十分に窒素置換したステンレス製1リットルのオートクレーブに、ヘプタン400ml、1-ブテン100mlを装入した後、エチレンで全圧が8kg/cm²-Gになるように加圧した。その後、重合器を75℃まで昇温し、そこへメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、合成例1で合成した化合物1を0.0001mmolを加え、15分間重合を行った。

【0239】

重合を少量のイソブチルアルコールで停止した後、得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノールに加えてポリマーを析出させた。析出したポリマーを、ガラスフィルターで濾別し、溶媒を除いた後、メタノール

で洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリマーは5.68gであり、極限粘度は $[\eta]$ は2.05 dl/gであった。IRにより測定したブテン含量は2.20 mol%であり、GPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)の値は15.36であった。物性測定結果を表1に示す。

【0240】

【実施例5】

実施例4の重合において、化合物1に代えて、合成例2で合成した化合物2を用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、得られたポリマーは6.40gであり、極限粘度は $[\eta]$ は4.86 dl/gであった。IRにより測定したブテン含量は2.01 mol%であり、GPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)の値は57.22であった。物性測定結果を表1に示す。

【0241】

【実施例6】

実施例4の重合において、化合物1に代えて、合成例3で合成した化合物3を用い、ヘプタン量を420 mlに、1-ブテン量を80 mlに変え、また重合温度を50℃に変更したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、得られたポリマーは16.10gであり、極限粘度は $[\eta]$ は2.52 dl/gであった。IRにより測定したブテン含量は2.16 mol%であり、GPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n)の値は10.50であった。物性測定結果を表1に示す。

【0242】

【比較例1】

高密度ポリエチレン(商品名:ハイゼックス8200B、三井化学社製)について物性測定を行った。結果を表1に示す。

【0243】

【比較例2】

高密度ポリエチレン(商品名:ハイゼックス7700M、三井化学社製)について物性測定を行った。結果を表1に示す。

【0244】

【比較例 3】

高密度ポリエチレン（商品名：ハイゼックス 5 0 0 0 H、三井化学社製）について物性測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0 2 4 5】

【比較例 4】

高密度ポリエチレン（商品名：ハイゼックス 7 0 0 0 F、三井化学社製）について物性測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0 2 4 6】

【表 1】

表 1

	[η] dl/g	#1	MFR g/10min	MT g	Log MT	#2	SR	#3
実施例 1	2.62	2.32	0.31	9.8	1.0	0.4	1.75	1.64
実施例 2	5.50	5.34	0.004	40.0	1.6	0.9	1.68	1.55
実施例 3	2.82	2.25	0.36	12.2	1.1	-0.4	1.86	1.77
実施例 4	2.05	1.84	1.02	7.0	0.8	0.2	1.78	1.71
実施例 5	4.86	3.99	0.019	29.0	1.5	0.8	1.69	1.61
実施例 6	2.52	2.12	0.49	8.3	0.9	-0.4	1.86	1.79
比較例 1	3.80	3.63	0.03	20.0	1.3	2.4	1.47	1.55
比較例 2	3.45	3.92	0.02	16.0	1.2	2.6	1.44	1.53
比較例 3	3.31	2.83	0.11	13.0	1.1	2.4	1.47	1.54
比較例 4	3.35	3.43	0.04	17.8	1.3	3.0	1.39	1.50

#1 MFR<1 の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$ の値、MFR ≥ 1 の場合、 $1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$ の値

#2 $12.9 - 7.15 \times \text{SR}$ の値

#3 $4.55 - 0.56 \times \text{Log}(\text{MW})$ の値

【0 2 4 7】

【表 2】

表 1 (続き)

	Mn $\times 10^{-4}$	Mw $\times 10^{-5}$	Mz $\times 10^{-6}$	Mw/Mn	Mz/Mw	*4	*5	*6	末端ニル量 コ/1分子鎖	フィルム フロッグイ
実施例 1	1.16	1.59	1.94	13.73	12.21	11.68	15.90	22.88	0.62	無し
実施例 2	0.45	2.32	3.47	51.97	14.95	7.83	8.58	9.64	0.61	無し
実施例 3	1.01	0.92	0.82	9.10	8.97	17.69	29.95	712.00	0.80	無し
実施例 4	0.76	1.16	1.55	15.36	13.35	10.90	14.34	19.07	0.60	無し
実施例 5	0.31	1.75	2.72	57.22	15.52	7.74	8.43	9.46	0.60	無し
実施例 6	0.82	0.86	0.85	10.50	9.90	14.70	22.50	54.93	0.78	無し
比較例 1	1.58	2.27	1.77	14.40	7.80	11.33	15.18	21.04	0.07	有り
比較例 2	1.35	2.45	2.38	18.20	9.90	10.03	12.63	15.65	0.14	-
比較例 3	1.09	2.42	2.60	22.10	10.80	9.32	11.29	13.37	0.05	-
比較例 4	0.73	2.84	2.21	30.30	5.90	8.55	9.88	11.31	0.09	無し

*4 $7/(1-5.5/(Mw/Mn))$ の値*5 $5/(0.7-6.45/((Mw/Mn)+3))$ の値*6 $4/(0.5-4.40/((Mw/Mn)-0.2))$ の値

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性、機械的特性に優れたエチレン系重合体およびこのエチレン系重合体の用途を提供すること。

【解決手段】 エチレン系共重合体は、エチレンの単独重合体またはエチレンと炭素原子数が 3 ～ 20 の α -オレフィンとの共重合体であって、

(i) GPC で測定した重量平均分子量 (Mw) と、190℃ で押出したストランド径より求めたスウェル比 (SR) とが

$SR > 4.55 - 0.56 \times \log(Mw)$ を満たし、

(ii) 190℃ におけるメルトテンション (MT) と、SR とが

$\log(MT) > 12.9 - 7.15 \times SR$ を満たし、

(iii) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度 ($[\eta]$) と、190℃、2.16 kg 荷重下で測定した MFR とが

MFR < 1 のとき、 $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.192}$

MFR \geq 1 のとき、 $[\eta] > 1.85 \times MFR^{-0.213}$ を満たす。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社